

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 685 227 B1

⑩ DE 695 00 049 T 2

⑤1 Int. Cl. 6:  
**A 61 K 7/42**  
A 61 K 7/48  
A 61 K 7/06

②1 Deutsches Aktenzeichen:	695 00 049.7
⑧6 Europäisches Aktenzeichen:	95 401 062.5
⑧6 Europäischer Anmeldetag:	5. 5. 95
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	6. 12. 95
⑧7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	25. 9. 96
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	6. 2. 97

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

03.06.94 FR 9406836

⑦3 Patentinhaber:

L'Oréal, Paris, FR

⑦4 Vertreter:

Beetz und Kollegen, 80538 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,  
MC, NL, PT, SE

⑦2 Erfinder:

Ascione, Jean-Marc, F-75018 Paris, FR; Allard,  
Delphine, F-92700 Colombes, FR; Hansenne,  
Isabelle, F-75017 Paris, FR

⑤4 Kosmetisches Lichtschutzmittel enthaltend einen UV Filter und einen Polymer und seine Verwendung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 00 049 T 2

DE 695 00 049 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft neue verbesserte kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind (Zusammensetzungen, die im folgenden einfach als Sonnenschutzmittel bezeichnet werden), sowie ihre Verwendung bei der oben genannten kosmetischen Anwendung. Sie betrifft genauer Sonnenschutzmittel mit verbesserten Lichtschutzeigenschaften, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger mit kontinuierlicher wäßriger Phase und insbesondere vom Typ einer Öl-in-Wasser-Emulsion eine Kombination aus (i) einem herkömmlichen Lichtschutzsystem, das UV-(UV-A- und/oder UV-B-)Strahlung filtern kann und daher aus einem oder mehreren organischen Sonnenschutzfiltern (UV-Absorbern) und/oder aus einem oder mehreren anorganischen (Nano)pigmenten auf der Basis von Metalloxiden und insbesondere Titanoxid, die durch physikalische Sperre der Strahlung (UV-Reflektoren und/oder UV-Streumittel) wirken, bestehen kann, und (ii) einem oder mehreren geeignet ausgewählten speziellen Polymeren, wie sie im folgenden definiert werden, enthalten.

Es ist bekannt, daß durch Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 400 nm die menschliche Epidermis gebräunt werden kann und daß Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter der Bezeichnung UV-B bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können; die UV-B-Strahlung sollte daher ausgefiltert werden.

Es ist ferner bekannt, daß UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, die die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Falle von empfindlicher Haut oder von Haut, die kontinuierlich Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. UV-A-Strahlung ruft insbesondere einen Verlust an Elastizität der Haut und das Auftreten von Falten hervor, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythembildung oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen, und sie kann sogar die Ursache für durch Licht ausgelöste toxische oder allergische Reaktionen sein. Es ist daher wünschenswert, auch UV-A-Strahlung auszufiltern.

Bis heute wurden zahlreiche kosmetische Zusammensetzungen zum Lichtschutz (UV-A und/oder UV-B) der Haut vorgeschlagen.

Sonnenschutzmittel liegen am häufigsten in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion (d.h. eines kosmetisch akzeptablen Trägerstoffs, der aus einer kontinuierlichen dispergierenden wäßrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Ölphase besteht) vor, die in verschiedenen Konzentrationen ein oder mehrere herkömmliche lipophile und/oder hydrophile organische Filter enthält, welche die schädliche UV-Strahlung selektiv absorbieren können, wobei die Filter (und ihre Mengenanteile) abhängig vom gewünschten Lichtschutzfaktor ausgewählt werden (der Lichtschutzfaktor (LSF) wird mathematisch als das Verhältnis der Bestrahlungszeit, die notwendig ist, um die Erythemschwellendosis mit dem UV-Filter zu erreichen, zu der Zeit, die notwendig ist, um die Erythemschwellendosis ohne UV-Filter zu erreichen, ausgedrückt). Im übrigen ist die Verwendung von anorganischen Pigmenten oder Nanopigmenten (unter Nanopigmenten werden Pigmente verstanden, deren mittlere Größe der Primärteil-

chen im allgemeinen 100 nm nicht übersteigt, wobei diese Größe vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100 nm und noch bevorzugter im Bereich von 10 bis 50 nm liegt) auf der Basis von Metalloxiden und insbesondere Titanoxid auf dem Gebiet des Lichtschutzes derzeit ebenso geläufig, und es ist insbesondere bekannt, daß diese Substanzen ggf. in Kombination mit üblichen organischen UV-Filtern, die im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, den Sonnenschutzmitteln, die sie enthalten, ein gewisses eigenes oder komplementäres, jedoch ziemlich begrenztes Lichtschutzvermögen verleihen können, wobei es sich um eine einfache physikalische Sperre der UV-Strahlung handelt (Mechanismen: Reflexion und/oder Streuung der Strahlung).

Um die im wesentlichen kosmetischen Eigenschaften der Sonnenschutzmittel und insbesondere der im folgenden beschriebenen Sonnenschutzmittel zu verbessern, ist es im übrigen derzeit üblich, diesen Sonnenschutzmitteln Polymere, die auch als Emulgatoren bezeichnet werden und von denen insbesondere die vernetzten Copolymere vom Typ Acrylsäure/Alkylacrylate mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, die beispielsweise unter den Markenbezeichnungen "PEMULEN TR-1" und "CARBOPOL 1342" von Goodrich bekannt sind, genannt werden können, zuzusetzen, deren Verwendung derzeit am weitesten verbreitet ist (siehe beispielsweise EP-A-0 427 411).

Eines der Probleme, das mit den meisten kosmetischen Sonnenschutzmitteln verbunden ist, die diese Polymere enthalten und die auf der Basis von organischen Filtern oder (Nano)pigmenten oder auch deren Gemischen vorliegen, besteht darin, daß die mit ihnen verbundenen, auf die Haut bezogenen Lichtschutzfaktoren insbesondere im Falle sehr empfindlicher und/oder dauernd der Sonnenstrahlung ausgesetzter Haut noch immer als ungenügend angesehen werden

können, weshalb es nützlich wäre, die Lichtschutzeigenschaften dieser Zusammensetzungen des Standes der Technik noch zu verbessern, wobei selbstverständlich ihre guten kosmetischen Eigenschaften erhalten bleiben.

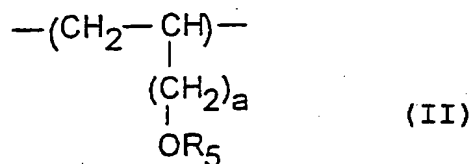
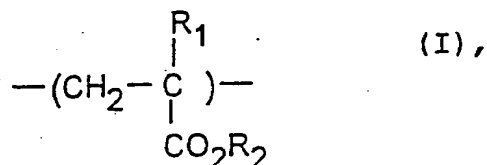
Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dieses Bedürfnis zu befriedigen.

Die Anmelderin hat nämlich nach umfangreichen, auf dem oben genannten Gebiet des Lichtschutzes durchgeführten Untersuchungen und unerwartet überraschend festgestellt, daß es möglich ist, Sonnenschutzmittel herzustellen, die gleichzeitig gute kosmetische Eigenschaften und höhere Lichtschutzfaktoren als die Zusammensetzungen des Standes der Technik aufweisen, die als Emulgatoren wirkende Polymere (bei gleicher Konzentration des oder der Filter und/oder der (Nano)pigmente und bei gleicher Art des Trägers) enthalten, indem das Filtersystem, das sie enthalten, mit einem oder mehreren speziellen, geeignet gewählten Polymeren, die im folgenden definiert sind, kombiniert wird.

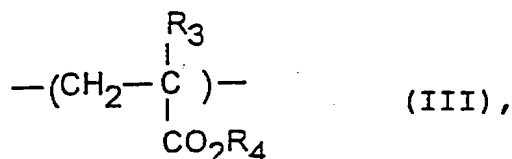
Diese sehr allgemein gültige Feststellung ist die Basis der vorliegenden Erfindung.

Nach einem der Gegenstände der vorliegenden Erfindung werden daher nun kosmetische Zusammensetzungen und insbesondere Sonnenschutzmittel angegeben, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger, dessen kontinuierliche Phase wässrig ist, ein Lichtschutzsystem, das UV-(UV-A und/oder UV-B) Strahlung filtern kann, und mindestens ein Polymer enthalten und die im wesentlichen dadurch gekennzeichnet sind, daß das Polymer unter den Polymeren ausgewählt ist, die aus wiederkehrenden Einheiten (i) aus einer Einheit der

Formel I und aus wiederkehrenden Einheiten (ii) aus einer Einheit der Formel II und/oder der Formel III bestehen:



und



worin bedeuten:

a 0 oder 1,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff oder eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe,

R<sub>5</sub> eine Gruppe CH<sub>3</sub>CO- oder eine Gruppe R<sub>6</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>b</sub>-,

worin R<sub>6</sub> eine C<sub>2-20</sub>-Alkylgruppe und b eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß die Gruppen R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, wenn das Polymer keine Einheiten der Formel II enthält.

Unter einem Lichtschutzsystem, das die UV-Strahlung filtern kann, wird erfindungsgemäß allgemein jede Verbindung oder jede Kombination von Verbindungen verstanden, die über an

sich bekannte Mechanismen der Absorption und/oder Reflexion und/oder Streuung der UV-A- und/oder UV-B-Strahlung das Inkontaktkommen der Strahlung mit einer Oberfläche (Haut, Haare), auf die die Verbindung(en) aufgetragen sind, verhindern oder zumindest beschränken kann. Die Verbindungen, die erfindungsgemäß angegeben werden, sind mit anderen Worten gleichzeitig organische Lichtschutzfilter, die UV-Strahlung absorbieren, und anorganische (Nano)pigmente, die UV-Strahlung streuen und/oder reflektieren, sowie deren Gemische.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der oben genannten Zusammensetzungen als oder zur Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, das im wesentlichen darin besteht, auf die Haut und/oder die Haare eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung aufzutragen.

Weitere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung gehen noch klarer aus der folgenden detaillierten Beschreibung hervor.

Die speziellen Polymere, die allein oder im Gemisch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden herkömmlicherweise durch Polymerisation des oder der Monomeren erhalten, die der oder den gewünschten Einheiten des am Ende vorliegenden Polymers entsprechen. Alle Monomere, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren

verwendet werden, werden daher aus den folgenden Klassen ausgewählt: (Alkyl)acrylsäuren, Alkylacrylate, Vinylalkanoate, Allylether, Vinylether, Allylester und Vinyl-ester. Entsprechend der oben angegebenen Definition können die erfindungsgemäßen Polymere entsprechen: entweder (i) Copolymeren (Polymerisation zweier verschiedener Monomere), die gleichzeitig Einheiten der Formel I und Einheiten der Formel II aufweisen, oder auch Copolymeren, die gleichzeitig Einheiten der Formel I und Einheiten der Formel III aufweisen, oder (ii) Terpolymeren (Polymerisation dreier unterschiedlicher Monomere), die gleichzeitig Einheiten der Formel I, Einheiten der Formel II und Einheiten der Formel III enthalten. Wenn das Polymer eine oder mehrere wiederkehrende Einheiten mit einer Carboxygruppe enthält, kann diese Einheit oder können diese Einheiten erforderlichenfalls, insbesondere durch Reaktion mit einem alkalischen Mittel und/oder durch Veränderung des pH-Wertes der Zusammensetzung, in eine partiell oder vollständig neutralisierte Form übergeführt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die verwendeten Polymere teilweise oder vollständig vernetzte Polymere.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden ferner nur die oben genannten Polymere verwendet, die dem wäßrigen Medium, dem sie zugesetzt werden, eine Viskosität von mindestens 5 Poise (0,5 Pa.s) verleihen können, wenn sie in Konzentrationen im Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind folgende Polymere besonders bevorzugt:



- vernetzte Terpolymere: Methacrylsäure-Ethylacrylat-Steareth-10-allylether-Copolymere; diese Produkte sind insbesondere unter der Handelsbezeichnung "SALCARE SC 90" von der Firma Allied Colloids im Handel und liegen in Form einer wäßrigen Emulsion mit etwa 30 % Wirkstoff (WS) vor;
- vernetzte Copolymere:  
Acrylsäure-Vinylacetat-Copolymere; diese Produkte sind insbesondere unter der Handelsbezeichnung "RHEOLATE 5000" von der Firma Rhéox im Handel;
- vernetzte Copolymere:  
Acrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere; diese Produkte sind insbesondere unter der Handelsbezeichnung "ACRYSOL 33" von der Firma Rohm und Haas im Handel und liegen in Form einer wäßrigen Dispersion mit etwa 30 % WS vor.

Die erfindungsgemäßen Polymere liegen in den erfindungsgemäßen Sonnenschutzmitteln in einer Konzentration (ausgedrückt als Wirkstoff WS) im Bereich von 0,05 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

Die erfindungsgemäßen Polymere können, wie bereits gesagt, entweder mit einem oder mehreren organischen Filtern, die UV-Strahlung absorbieren, oder mit einem oder mehreren organischen (Nano)pigmenten oder auch mit Gemischen dieser Stoffe (Filtersystem) kombiniert werden.

Die Metalloxide, die die Pigmente oder (Nano)pigmente bilden, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel verwendet werden können, können beliebige Metalloxide sein, die für ihre Lichtschutzwirkung an sich bekannt sind. Sie

können insbesondere, allein oder im Gemisch, unter Titanoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid oder deren Gemischen ausgewählt sein.

Vorzugsweise werden Nanopigmente von Metalloxiden verwendet.

Derartige Nanopigmente von Metalloxiden, die ggf. eine Umhüllung aufweisen, sind dem Fachmann bekannte Produkte und insbesondere in der Patentanmeldung EP-A-0 518 773 beschrieben, auf deren Inhalt diesbezüglich in der vorliegenden Beschreibung Bezug genommen wird. Als zusätzliche, kommerziell erhältliche Nanopigmente, die in der oben genannten Anmeldung nicht genannt sind, die aber ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind ferner Produkte zu nennen, die unter den Markennamen UVT M 160, UVT M 212 und UVT M 262 von der Firma Kemira im Handel sind, sowie Produkte mit den Bezeichnungen MT 100 SA oder MT 100 SAS, die von der Firma Tayca im Handel sind.

Die mittlere Größe der Primärteilchen der Nanopigmente, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen können, liegt, wie oben angegeben, im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 nm und vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50 nm.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel werden anorganische Nanopigmente auf der Basis von Titanoxid eingesetzt. Das Titanoxid kann in kristalliner Form als Rutil und/oder Anatas und/oder in amorpher oder im wesentlichen amorpher Form vorliegen. Dieses Pigment kann ferner umhüllt oder nichtumhüllt vorliegen, vorzugsweise werden jedoch umhüllte Pigmente verwen-

det, beispielsweise Pigmente, die mit Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearat umhüllt sind.

Die Nanopigmente liegen im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel können im übrigen auch ein oder mehrere hydrophile oder lipophile herkömmliche organische Sonnenschutzfilter, die im UV-A- und/oder UV-B-Bereich wirksam sind (Absorber), enthalten. Die Filter können beispielsweise, allein oder im Gemisch, ausgewählt werden unter 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihren Salzen, Zimtsäurederivaten, wie beispielsweise p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäurederivaten, wie beispielsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester und Salicylsäurehomomenthylester, Campherderivaten, wie beispielsweise 3-(4-Methylbenzyliden)-campher oder 1,4-Divinylbenzol-camphersulfonsäure, Triazinderivaten, wie 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin, Benzophenonderivaten, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Dibenzoylmethanderivaten, wie 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, wie  $\alpha$ -Cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, p-Aminobenzolsäurederivaten, wie beispielsweise p-Dimethylaminobenzoesäureoctylester, Menthylantranilat, polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Anmeldung WO-93-04665 beschrieben sind. Weitere Beispiele für organische Filter werden in der Patentanmeldung EP-A-0 487 404 angegeben.

Das oder die organischen Filter liegen im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Konzentra-

tion im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

Der Gesamtgehalt an Filtersystem (organisches Filter oder organische Filter und (Nano)pigment oder (Nano)pigmente) beträgt vorzugsweise höchstens 40 % des Gesamtgewichts des fertigen Sonnenschutzmittels.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der kosmetisch akzeptable Träger, in dem das Filtersystem und das oder die Polymere enthalten sind, eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Die Verwendung eines beliebigen anderen Trägers, dessen kontinuierliche Phase effektiv eine wäßrige Phase ist (beispielsweise im Falle eines einfachen wäßrigen Gels), ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner Bräunungsmittel und/oder Mittel zur künstlichen Hautbräunung (Selbstbräuner), wie beispielsweise Dihydroxyaceton (DHA), enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner herkömmliche kosmetische Zusatzstoffe enthalten, die insbesondere ausgewählt sind unter Fettsubstanzen (insbesondere, um die ggf. vorliegenden lipophilen organischen Filter zu solubilisieren), organischen Lösungsmitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, reizlindernden Mitteln, Antioxidantien und insbesondere Mitteln gegen freie Radikale, Trübungsmitteln, Stabilisatoren, Softenern, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Antischaummitteln, Feuchthaltemitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, alkalisch oder sauer machenden

Mitteln und Färbemitteln sowie beliebigen weiteren, üblicherweise in der Kosmetik und insbesondere bei der Herstellung von Sonnenschutzmitteln in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen verwendeten Zusatzstoffen.

Die Fettsubstanzen können aus einem Öl oder einem Wachs oder deren Gemischen bestehen und umfassen ferner Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäureester. Die Öle können unter tierischen, pflanzlichen, mineralischen und synthetischen Ölen und insbesondere unter Vaselineöl, Paraffinöl, Siliconölen, die ggf. flüchtig sind, Isoparaffinen, Poly- $\alpha$ -olefinen und fluorierten und perfluorierten Ölen ausgewählt werden. Ebenso können die Wachse unter tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen und synthetischen Wachsen, die an sich bekannt sind, ausgewählt werden.

Von den organischen Lösungsmitteln können niedrigere Alkohole und Polyole genannt werden.

Die Verdickungsmittel können insbesondere unter vernetzten Polyacrylsäuren, Guargummen und Cellulose, die ggf. modifiziert ist, wie etwa hydroxypropyliertem Guargummi, Methylhydroxyethylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose, ausgewählt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann gut bekannt sind, insbesondere nach Verfahren, die zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen dienen.

Die Zusammensetzungen können insbesondere als Creme, Milch, Gel oder Gel-Creme vorliegen; ggf. können sie als Aerosol formuliert sein und in Form von Schaum oder eines Sprays vorliegen.

Falls es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion handelt, kann die wäßrige Phase der Emulsion eine nichtionische Vesikeldispersion enthalten, die nach bekannten Verfahren hergestellt wurde (Bangham, Standish und Watkins, J. Mol. Biol. 13 (1965) 238, FR 2 315 991 und FR 2 416 008).

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können ferner als Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare gegen UV-Strahlung, als Sonnenschutzmittel oder auch als Erzeugnis zum Schminken (Haut, Wimpern, Augenbrauen, etc.) verwendet werden.

Wie in der Beschreibungseinleitung ausgeführt, besteht ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren zur kosmetischen Behandlung der Haut oder der Haare, das zum Schutz der Haut oder der Haare gegen die Wirkungen der UV-Strahlung bestimmt ist und das darin besteht, auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung aufzutragen.

Im folgenden werden konkrete Beispiele angegeben, die die Erfindung erläutern, sie jedoch nicht einschränken.

## BEISPIELE

Es wurden verschiedene Sonnenschutzformulierungen hergestellt, die in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorlagen und folgende Inhaltsstoffe aufwiesen (Mengenangaben in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung):

- Nanopigmente von  $\text{TiO}_2$  ("MT 100 T" von Tayca),  
(mittlere Größe der Primärpartikel: 15 nm) 0 oder 5 %
- p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester  
("PARSOL MCX" von Givaudan, organisches UV-Filter) 0 oder 5 %
- Polymer (erfindungsgemäß und Vergleich) x % WS
- Gemisch aus Glycerinmonostearat und  
Polyethylenglykolstearat aus 100 mol  
Ethylenoxid ("Arlacel 165" von ICI) 20 %
- Stearinsäure 4 %
- Stearylalkohol 1 %
- Vaseline (Arzneibuchqualität) 3 %
- Vaselineöl (Arzneibuchqualität) 3 %
- Polydimethylsiloxan  
("SILBIONE HUILE 70 047V 300" von Rhône-Poulenc) 1 %
- Triethanolamin ad pH 6-7
- Glycerin 5 %
- Konservierungsmittel q.s.
- Wasser ad 100 %.

Es wurden folgende Polymere untersucht:

- SALCARE SC 90 (vernetztes Terpolymer: Methacrylsäure-Ethylacrylat-Steareth-10-allylether-Copolymer, erfindungsgemäß),
- RHEOLATE 5000 (Acrylsäure-Vinylacetat-Copolymer, erfindungsgemäß),

- als Vergleich PEMULEN TR-1 von Goodrich (vernetztes Acrylsäure-Alkylacrylat-Copolymer mit C<sub>10-30</sub>-Alkylgruppen, nicht erfindungsgemäß), das bereits in Sonnenschutzmitteln eingesetzt wurde und hier als nächster Stand der Technik betrachtet wird.

Jede der Emulsionen wurde durch Lösen des Filters in der Fettphase, anschließenden Zusatz der Emulgatoren zu der auf etwa 80 °C erwärmten Fettphase und anschließender Zugabe der vorab auf die gleiche Temperatur erwärmten wäßrigen Phase unter schnellem Rühren hergestellt.

Für jede der so hergestellten Formulierungen wurde anschließend der Lichtschutzfaktor (LSF) bestimmt, der mit diesen Formulierungen verbunden ist. Dieser wurde nach der *In-vitro*-Methode, die von B.L. Diffey et al. in J. Soc. Cosmet. Chem. 40 (1989) 127-133 beschrieben wurde, bestimmt; diese Methode besteht darin, in einem Wellenlängenbereich von 290 bis 400 nm im Abstand von 5 nm die monochromatischen Lichtschutzfaktoren zu bestimmen und ausgehend von diesen Faktoren den Lichtschutzfaktor nach einer gegebenen mathematischen Gleichung zu berechnen.

Die chemischen Zusammensetzungen dieser Formulierungen und die erhaltenen Ergebnisse des mittleren Schutzfaktors sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt.



Tabelle I

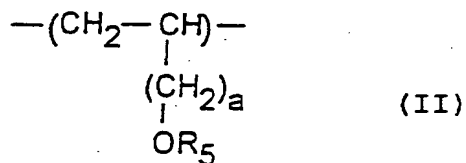
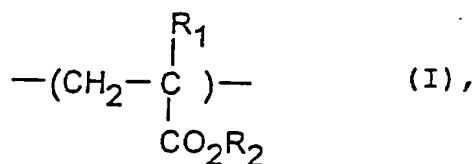
	FORMULIERUNG					
	1	2	3	4	5	6
Nanopigmente (%)	5	0	5	0	5	0
Filter (%)	0	5	0	5	0	5
SALCARE SC 90 (% WS)	1,5	1,5	0	0	0	0
RHEOLATE 5000 (% WS)	0	0	0,5	0,5	0	0
PEMULEN TR-1 (% WS)	0	0	0	0	1	1
mittlerer LSF (Abweichung)	8,5 (1,4)	8,2 (0,6)	6,1 (0)	9,3 (0,4)	2,8 (0,3)	6,8 (0,6)
Erfindung					Vergleich	

Die Ergebnisse zeigen klar die besseren Lichtschutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, und zwar unabhängig davon, ob organische Filter oder Nanopigmente vorliegen.

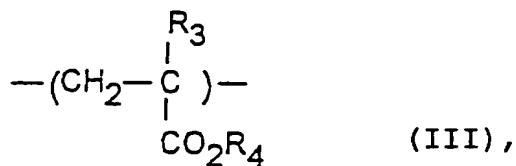
U 685 227

### Ansprüche

1. Kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung und insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger, dessen kontinuierliche Phase wässrig ist, ein Lichtschutzsystem, das UV-(UV-A- und/oder UV-B-)Strahlung filtern kann, und mindestens ein Polymer enthalten und die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Polymer unter den Polymeren ausgewählt ist, die aus wiederkehrenden Einheiten (i) aus einer Einheit der Formel I und wiederkehrenden Einheiten (ii) aus einer Einheit der Formel II und/oder der Formel III bestehen:



und



worin bedeuten:

- a Null oder 1,  
 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff oder eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe,  
 $R_5$  eine Gruppe  $CH_3CO-$  oder eine Gruppe  $R_6-(OC_2H_5)_b-$ ,  
worin  $R_6$  eine  $C_{2-20}$ -Alkylgruppe und  $b$  eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet,  
mit der Maßgabe, daß die Gruppen  $R_2$  und  $R_4$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, wenn das Polymer keine Einheiten der Formel II enthält.
- 2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Polymeren in einem Anteil im Bereich von 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen.
- 3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil im Bereich von 0,1 bis 4 Gew.-% liegt.
- 4. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lichtschutzsystem aus einem oder mehreren organischen Filtern, die UV-Strahlung absorbieren, und/oder einem oder mehreren anorganischen (Nano)pigmenten besteht.
- 5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (Nano)pigmente, die ggf. umhüllt sind, unter Titanoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid und Ceroxid sowie deren Gemischen ausgewählt sind.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Nanopigmente verwendet sind.
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopigmente auf der Basis von ggf. umhülltem Titanoxid vorliegen.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanoxid in Form von Rutil oder Anatas oder in amorpher Form vorliegt.
9. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die (Nano)pigmente in einem Anteil im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen.
10. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil im Bereich von 1 bis 20 Gew.-% liegt.
11. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Filter unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten, Benzophenonderivaten, Dibenzoylmethanderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoessäurederivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern ausgewählt sind.
12. Zusammensetzungen nach Anspruch 4 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Filter in einem Anteil im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen.

13. Zusammensetzungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.-% liegt.
14. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Lichtschutzsystems höchstens 40 % des Gesamtgewichts der Zusammensetzung beträgt.
15. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Polymere unter vernetzten Methacrylsäure-Ethylacrylat-Steareth-10-allylether-Terpolymeren, vernetzten Acrylsäure-Vinylacetat-Copolymeren und vernetzten Acrylsäure-Ethylacrylat-Copolymeren ausgewählt sind.
16. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kosmetisch akzeptable Träger in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt.
17. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner mindestens ein Bräunungsmittel und/oder ein Mittel zur künstlichen Hautbräunung enthalten.
18. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner mindestens einen Zusatzstoff enthalten, der unter Fettsubstanzen, organischen Lösungsmitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, reizlindernden Mitteln, Antioxidationsmitteln und insbesondere Mitteln gegen freie Radikale, Trübungsmitteln, Stabilisatoren, Softenern, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Antischaummit-

teln, Feuchthaltemitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, alkalisch oder sauer machenden Mitteln und Färbemitteln ausgewählt sind.

19. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder um Sonnenschutzmittel handelt.
20. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Zusammensetzung zum Schminken handelt.
21. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen handelt, die zum Schutz der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind.
22. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche als kosmetische Zusammensetzungen oder für die Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht.
23. Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, eine wirksame Menge einer in den Ansprüchen 1 bis 21 definierten Zusammensetzung auf die Haut und/oder das Haar aufzutragen.